

Fiche 11 : Les dosages d'oxydoréduction

A : Présentation des dosages d'oxydoréduction	P 1
B : Les dosages colorimétriques		
1. Réactifs ou produits colorés	P 1
2. Les indicateurs colorés	P 2
C : Les dosages potentiométriques		
1. Principe du dosage	P 3
2. Allure de la courbe	P 3
3. Exemple d'application	P 4

A : Présentation des dosages d'oxydoréduction

• **Les dosages d'oxydoréduction**, appelés également **dosages rédox**, sont utilisés pour déterminer la concentration, dans une solution, d'une espèce ayant des propriétés oxydantes ou réductrices. Comme dans tous les dosages **il faut déterminer le passage à l'équivalence** (à l'équivalence, les réactifs ont été mélangés dans les proportions stœchiométriques).

↳ **La détection de l'équivalence peut être réalisée de différentes manières :**

(1) Par un changement de couleur

- Un des réactifs ou l'un des produits est coloré (MnO_4^- ; I_2 ..) et l'apparition e la couleur du produit ou la disparition de la couleur du réactif indique l'équivalence.
- A l'aide d'indicateurs colorés d'oxydoréduction

(2) Par un suivi de l'évolution du potentiel des couples oxydo-réducteurs intervenant lors de la réaction : on parle alors de dosages potentiométriques

B : Les dosages colorimétriques

► ► (1). Réactifs ou produits colorés

• Dans les dosages d'oxydoréduction, les réactifs (ou les produits) sont très souvent colorés. On utilise cette couleur pour déterminer le passage à l'équivalence

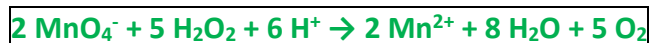
Exemple : dosage du diiode par les ions thiosulfate $2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{I}^-$

Dans cette réaction toutes les espèces, à part le diiode (marron) sont incolores :

- Avant l'équivalence, la solution dans l'erenmeyer contient le diiode marron
- Après l'équivalence, tous le diiode à réagit avec les ions thiosulfate : la solution dans l'erenmeyer est incolore

↳ On détecte donc le passage à l'équivalence lorsque la solution marron (diiode) dans l'erenmeyer devient incolore (disparition du diiode)

Exemple : dosage de l'eau oxygénée par les ions permanganate



Dans cette réaction toutes les espèces, à part les ions permanganate (violet) sont incolores :

- Avant l'équivalence, la solution dans l'erlenmeyer est incolore : les ions permanganate versés, en défaut, réagissent entièrement avec le peroxyde d'hydrogène H_2O_2
- Après l'équivalence, tous le peroxyde d'hydrogène à réagit avec les ions permanganate : la solution dans l'erlenmeyer devient rose car les ions permanganate sont en excès

↳ On détecte donc le passage à l'équivalence lorsque la solution incolore dans l'erlenmeyer devient rose pâle (ions permanganate en excès)

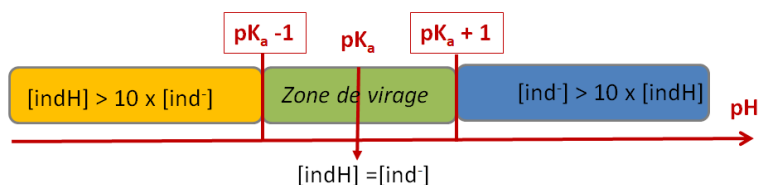
► ► (2). Les indicateurs colorés

- On en distingue 2 types
 - Les indicateurs rédox généraux
 - Les indicateurs spécifiques

Les indicateurs colorés rédox généraux

* Rappel : les indicateurs colorés utilisés dans les dosages acido-basiques

- Les indicateurs colorés utilisés dans les dosages acide-base sont composés par un couple acide/base dont les formes acide et base n'ont pas les mêmes couleurs.
- La proportion de la forme acide IndH et de la forme basique Ind^- dépend du pH de la solution



- L'indicateur doit être choisi de telle façon que le pH lors du passage à l'équivalence du dosage soit compris dans la zone de virage de l'indicateur coloré

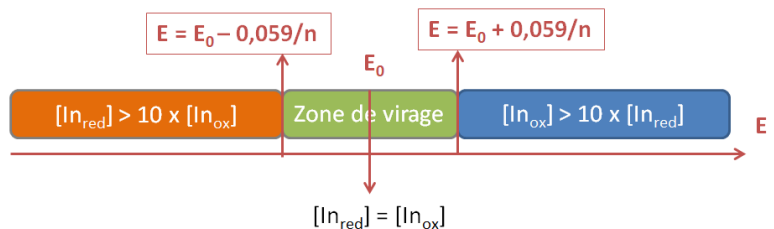
• **Les indicateurs colorés d'oxydoréduction sont des couples oxydant/réducteur dont la forme oxydée et la forme réduite sont de couleurs différentes.** Ils sont caractérisés, non par leur constante d'acidité comme l'étaient les indicateurs colorés acido-basiques, mais par leur potentiel standard, E_0 .

La proportion de la forme oxydée, Ox, et de la forme réduite, Red, dépend, pour une température donnée, du potentiel d'oxydoréduction du couple.

De même que pour les indicateurs acido-basiques, la zone de virage de l'indicateur peut être définie en faisant l'hypothèse que la couleur de la forme réduite (ou oxydée) prédomine lorsque $[\text{InRed}] > 10[\text{InOx}]$ (ou $[\text{InOx}] > 10[\text{InRed}]$), la zone de virage d'un indicateur d'oxydoréduction est donnée par l'intervalle de

$$\text{potentiel} : \left[E^0 - \frac{0.059}{n}; E^0 + \frac{0.059}{n} \right]$$

- L'indicateur coloré doit être choisi de telle façon que, lors du titrage, le potentiel du couple oxydant/réducteur en solution soit compris dans l'intervalle de la zone de virage.



- Le principe de ces indicateurs est donc le même que celui des indicateurs acido-basiques.

↳ Ils sont cependant moins fréquemment utilisés pour repérer une équivalence ou une fin de titrage :

- Car, comme vu dans le paragraphe précédent, dans les titrages d'oxydoréduction les plus courants, l'un des partenaires du titrage est coloré et joue lui-même le rôle d'indicateur
- Par ailleurs, contrairement à l'échange de protons qui est (presque) toujours rapide, l'échange d'électrons peut être lent, ce qui restreint la famille des indicateurs d'oxydoréduction.

Les indicateurs spécifiques

- Les indicateurs spécifiques sont des espèces qui en s'associant avec le réducteur ou l'oxydant forment des espèces colorés :

Exemple :

- L'amidon colore en bleu foncé les solutions contenant du diiode
- Les ions thiocyanate SCN^- colorent en rouge les solutions contenant des ions Fe^{3+}

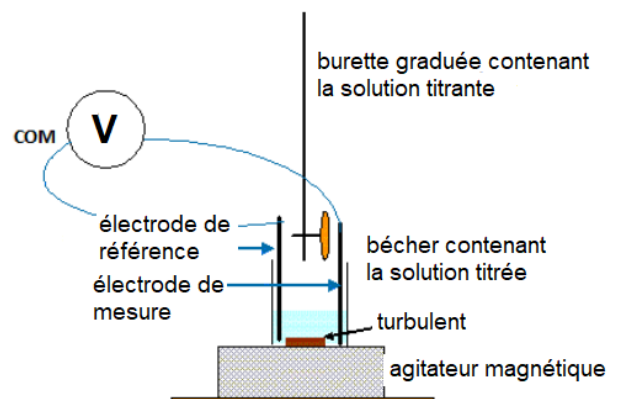
C : Les dosages potentiométriques

▶ ▶ (1). Principe du dosage

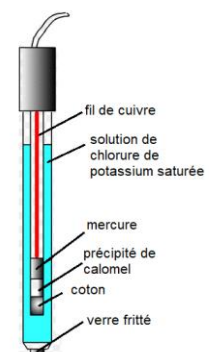
- Dans un dosage potentiométrique, comme dans tous les dosages, on verse dans un bécher la solution à titrer et dans la burette la solution titrante.

- On place 2 électrodes dans le bécher :

- **Une électrode « dite de mesure »** (en général une électrode de platine)
- **Une électrode « dite de référence »**. Cette électrode est une demi-pile à part entière, dont le potentiel est connu et reste stable



Electrodes de référence		
Electrodes de référence	Composition	Potentiel
Chlorure d'argent	$Ag(s), AgCl(s), KCl_{(sat)}$	$E_0 = 0,199 V$
Calomel saturé (E.C.S.)	$Hg(l), Hg_2Cl_2(s), KCl_{(sat)}$	$E_0 = 0,248 V$
Sulfate mercurieux	$Hg(l), Hg_2SO_4(s), K_2SO_4_{(sat)}$	$E_0 = 0,650 V$



- **Le système constitue donc une pile :**

- La 1^{ère} demi-pile est constituée par l'électrode de référence
- La 2nde demi-pile est constituée par le fil de platine dans le milieu réactionnel

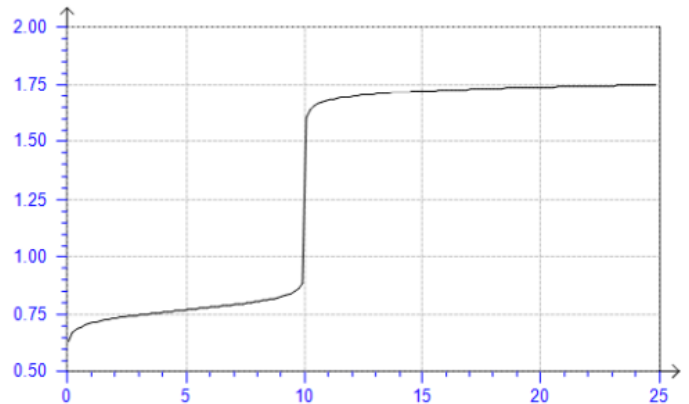
- Un voltmètre mesure la ddp (différence de potentiel) entre les 2 électrodes

$$e = E_{\text{mesure}} - E_{\text{référence}}$$

- On trace la courbe donnant e en fonction du volume de solution titrante versée ou donnant E_{mesure} en fonction du volume de solution titrante versée

► ► (2). Allure de la courbe

- La courbe présente 2 plateaux avant et après l'équivalence, et un fort saut de tension au moment de l'équivalence.
- **Avant l'équivalence**, le bécher contient essentiellement l'espèce titrée : **le potentiel de la solution est très proche du potentiel du couple OX/RED contenant l'espèce titrée.**



- **Après l'équivalence**, le bécher ne contient plus de l'espèce titrée, mais il contient l'espèce titrante : **le potentiel de la solution est très proche du potentiel du couple OX/RED contenant l'espèce titrante.**

↳ Le volume versé à l'équivalence se détermine grâce à la position du point d'inflexion de la courbe ou à la position du maximum de la courbe dérivée dE/dV

Remarque :

La pH-métrie est un cas particulier de potentiométrie. L'électrode indicatrice est alors une électrode de verre dont le potentiel dépend du pH de la solution : $E_{\text{verre}} = a \cdot \text{pH} + c$.

La force électromotrice lue sur le millivoltmètre dépend alors du pH de manière affine : $e = E_{\text{verre}} - E_{\text{ref}} = a \cdot \text{pH} + b$.

Pour évaluer a et b , on étalonne le pH-mètre à l'aide de deux solutions tampon.

On utilise souvent une électrode combinée dans laquelle sont contenues l'électrode de verre et l'électrode de référence.

► ► (3). Exemple d'application

- Etudions l'exemple du **dosage des ions fer Fe^{2+} par les ions permanganate MnO_4^-**

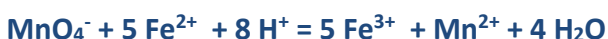
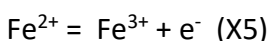
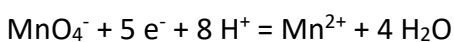


On dose $V_2 = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution d'ions fer II de **concentration inconnue C_2** , par une solution de permanganate de potassium de concentration $C_1 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

La quantité d'ions fer présente initialement dans le bécher est : $n_{\text{Fe}^{2+}(\text{initiale})} = C_2 \times V_2$

La quantité d'ions permanganate introduite est : $n_{\text{MnO}_4^-(\text{introduite})} = C_1 \times V_1$

Equation de la réaction de dosage :



↳ **A l'équivalence** : Les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques

$$n_{\text{MnO}_4^-} = \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}}{5} \rightarrow C_1 \times V_{1(\text{eq})} = \frac{C_2 \times V_2}{5} \rightarrow V_{1(\text{eq})} = \frac{C_2 \times V_2}{5 \times C_1}$$

↳ **Avant l'équivalence** : après avoir introduit un volume V_1 de la solution de permanganate de potassium de concentration C_1 : $V_1 < V_{1(\text{eq})}$

Les ions MnO_4^- sont en défaut avant l'équivalence :

	$\text{MnO}_4^- + 5 \text{Fe}^{2+} + 8 \text{H}^+ = 5 \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$			
Quantités introduites	$C_1 \times V_1$	$C_2 \times V_2$	0	0
Quantités à l'équilibre	ε	$C_2 \times V_2 - 5 C_1 \times V_1$	$5 C_1 \times V_1$	$C_1 \times V_1$

Après réaction, la quantité d'ions MnO_4^- est ultra-négligeable : le potentiel de la solution est dû au potentiel du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

$$E = E(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = E_2^0 + 0,059 \times \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{5 \times C_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} \quad ; \quad [\text{Fe}^{2+}] = \frac{C_2 \cdot V_2 - 5 \times C_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2}$$

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \frac{\frac{5 \times C_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2}}{\frac{C_2 \cdot V_2 - 5 \times C_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2}} = \frac{5 \times C_1 \cdot V_1}{C_2 \cdot V_2 - 5 \times C_1 \cdot V_1} = \frac{1}{\frac{C_2 \cdot V_2}{5 \times C_1 \cdot V_1} - 1} = \frac{1}{\frac{V_{1(\text{eq})}}{V_1} - 1}$$

$$E = E(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = E_2^0 + 0,059 \times \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = E_2^0 + 0,059 \times \log \frac{1}{\frac{V_{1(\text{eq})}}{V_1} - 1}$$

A la demi-équivalence $V_1 = \frac{V_{1(\text{eq})}}{2} \rightarrow \frac{V_{1(\text{eq})}}{V_1} = 2$

$$E = E_2^0 + 0,059 \times \log \frac{1}{\frac{V_{1(\text{eq})}}{V_1} - 1} = E_2^0 + 0,059 \times \log \frac{1}{2 - 1} = E_2^0 + 0,059 \times \log \frac{1}{1} = E_2^0$$

A la demi-équivalence le potentiel de la solution est $E = E_2^0 = 0,77 \text{ V}$

↳ **Après l'équivalence** : après avoir introduit un volume V_1 de la solution de permanganate de potassium de concentration C_1 : $V_1 > V_{1(\text{eq})}$

Les ions Fe^{2+} sont en défaut avant l'équivalence :

	$\text{MnO}_4^- + 5 \text{Fe}^{2+} + 8 \text{H}^+ = 5 \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$			
Quantités introduites	$C_1 \times V_1$	$C_2 \times V_2$	0	0
Quantités à l'équilibre*	$C_1 \times V_1 - (C_2 \times V_2) / 5$	ε	$C_2 \times V_2$	$(C_2 \times V_2) / 5$
	$C_1 \times V_1 - C_1 \times V_{1(\text{eq})}$	ε	$5 C_1 \times V_{1(\text{eq})}$	$C_1 \times V_{1(\text{eq})}$
	$C_1 (V_1 - V_{1(\text{eq})})$	ε	$5 C_1 \times V_{1(\text{eq})}$	$C_1 \times V_{1(\text{eq})}$

$$\text{*rappel : on a } V_{1(\text{eq})} = \frac{C_2 \times V_2}{5 \times C_1}$$

Après réaction, la quantité d'ions Fe^{2+} est ultra-négligeable : le potentiel de la solution est dû au potentiel du couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$

$$E = E(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = E_1^0 + \frac{0,059}{5} \times \log \frac{[\text{MnO}_4^-] \times [\text{H}^+]^2}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$[\text{MnO}_4^-] = \frac{C_1(V_1 - V_{1(\text{eq})})}{V_1 + V_2} \quad ; \quad [\text{H}^+] = 1 \text{ mol.L}^{-1} \quad ; \quad [\text{Mn}^{2+}] = \frac{C_1 \cdot V_{1(\text{eq})}}{V_1 + V_2}$$

$$\frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} = \frac{\frac{C_1(V_1 - V_{1(\text{eq})})}{V_1 + V_2}}{\frac{C_1 \cdot V_{1(\text{eq})}}{V_1 + V_2}} = \frac{C_1}{C_1} = \frac{V_1 - V_{1(\text{eq})}}{V_{1(\text{eq})}}$$

$$E = E_1^0 + \frac{0,059}{5} \times \log \frac{[\text{MnO}_4^-] \times [\text{H}^+]^2}{[\text{Mn}^{2+}]} = E_1^0 + \frac{0,059}{5} \times \log \frac{V_1 - V_{1(\text{eq})}}{V_{1(\text{eq})}}$$

A la double équivalence $V_1 = 2V_{1(\text{eq})} \rightarrow \frac{V_1 - V_{1(\text{eq})}}{V_{1(\text{eq})}} = \frac{2V_{1(\text{eq})} - V_{1(\text{eq})}}{V_{1(\text{eq})}} = 1$

$$E = E_1^0 + \frac{0,059}{5} \times \log \frac{V_1 - V_{1(\text{eq})}}{V_{1(\text{eq})}} = E_1^0 + \frac{0,059}{5} \times \log 1 = E_1^0$$

A la double-équivalence le potentiel de la solution est $E = E_1^0 = 1,51 \text{ V}$

$$V_{1(\text{eq})} = 10 \text{ mL}$$

$$C_2 = \frac{5 \times C_1 \times V_{1(\text{eq})}}{V_2}$$

$$C_2 = \frac{5 \times 0,02 \times 10}{10} = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

Remarque :

On trouve rarement les valeurs exactes des potentiels standards des couples à la demi-équivalence et à la double équivalence :

- Des réactions parasites modifient ces valeurs (par ex, la réaction entre les ions SO_4^{2-} venant de l'acide sulfurique et les ions Fe^{3+} abaisse le potentiel standard du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$).

- Les écarts entre les valeurs théoriques et expérimentales s'expliquent aussi par l'existence d'une micro-intensité circulant dans le circuit (on obtient les valeurs des potentiels standards lorsque l'intensité est rigoureusement nulle)

- La cinétique (vitesse) de la réaction de transfert de charge entre les espèces réductrices et oxydantes influe également sur les valeurs des potentiels

